

PENTANDIOL (1,4) ON (2)
Bedeutung, Synthese und Verhalten
(Auszug)

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Asif Zaman
aus Lucknow - Indien

1960

VERLAG CHEMIE, WEINHEIM/BERGSTR. ~~1959~~ 1959

1961 № 102

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 1960

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Specht

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann



Sonderdruck aus: Liebigs Ann. Chem. 625, 140-146 (1959)

SONDERDRUCK AUS
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

Über afrikanische Pfeilgifte, VIII

DAS PENTANDIOL-(1.4)-ON-(2), EIN ABBAUPRODUKT
DES USCHARIDINS, UND SEINE SYNTHESE

VON GUSTAV LETTENBAUER und ASIF ZAMAN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Liebigs Ann. Chem. 625, 140—146 (1959)

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

Über afrikanische Pfeilgifte, VIII¹⁾DAS PENTANDIOL-(1.4)-ON-(2), EIN ABBAUPRODUKT
DES USCHARIDINS, UND SEINE SYNTHESE

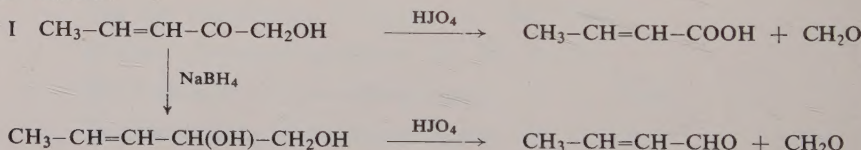
VON GUSTAV LETTENBAUER und ASIF ZAMAN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Eingegangen am 26. Februar 1959

Beim Abbau des glykosidischen Teils des Uscharidins entsteht Penten-(3)-ol-(1)-on-(2) (I), das beim Aufbewahren in wäßriger Lösung leicht Wasser zum Pentandiol-(1.4)-on-(2) (III) anlagert. Das Pentandiol-(1.4)-on-(2) konnte aus Pentin-(2)-diol-(1.4) synthetisiert werden.

Durch Einwirkung von Borax-Lösung auf Uscharidin entstand eine Säure, die bei Pyrolyse oder Hydrolyse ein α -Ketol der Formel $C_5H_8O_2$ lieferte, das mit alkalischer Triphenyltetrazoliumchlorid-Lösung unter Rotfärbung reagierte. Seine Struktur (I) konnte durch den folgenden Abbau^{1,2)} zu Crotonsäure bzw. Crotonaldehyd aufgeklärt werden:



Wurde die Lösung des Ketols I sofort nach der Hydrolyse mit einer überschüssigen Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin versetzt, dann entstand fast ausschließlich ein gelbes Derivat der Formel $C_{11}H_{12}N_4O_5$. Wurde sie dagegen erst nach zweitägigem Stehenlassen der wäßrigen Lösung mit dem gleichen Reagenz versetzt, dann entstand fast ausschließlich ein rotes Produkt der Formel $C_{17}H_{16}N_8O_9$, das 2.4-Dinitro-phenylosazon des Wasseranlagerungsproduktes $C_5H_{10}O_3$. An sich wäre als Derivat des Pentenolons I ebenfalls ein Osazon zu erwarten, denn unter den Reaktionsbedingungen geben Ketole Osazone. Das UV-Spektrum des gelben Derivates $C_{11}H_{12}N_4O_5$ zeigte aber ein wesentlich kürzerwelliges Hauptmaximum (bei $355\text{m}\mu$), als es für ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon eines α,β -ungesättigten Ketons zu erwarten war (376 bis $380\text{m}\mu$)³⁻⁶⁾. Das Hauptmaximum bei $355\text{m}\mu$ liegt sogar noch kürzerwellig als beim

1) VII. Mitteilung: G. HESSE und G. LETTENBAUER, Liebigs Ann. Chem. **623**, 142 (1959).

2) G. LETTENBAUER, Dissertation Univ. Erlangen 1958.

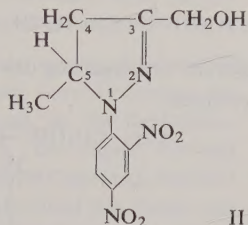
3) E. A. BRAUDE und E. R. H. JONES, J. chem. Soc. [London] **1945**, 498.

4) G. D. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2720 (1953).

5) F. BOHLMANN, Chem. Ber. **84**, 490 (1951).

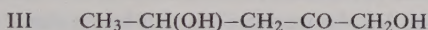
6) M. PESTEMER und D. BRÜCK in HOUBEN-WEYL-MÜLLER, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 3/2, S. 674, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1955.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Acetons ($362\text{m}\mu$), einem gesättigten Keton. Man kann hierfür den Einfluß der benachbarten Hydroxylgruppe nicht verantwortlich machen, wie die Spektren des Benzoin-2,4-dinitro-phenylhydrazons ($386\text{m}\mu$) und des Desoxybenzoin-2,4-dinitro-phenylhydrazons ($381\text{m}\mu$) zeigen⁴⁾. Im Molekül des Derivats muß also einerseits die konjugierte Doppelbindung verschwunden und andererseits die Bildung des Osazons blockiert sein. Die nächstliegende Annahme ist die Bildung eines 1-[2,4-Dinitro-phenyl]-3-hydroxymethyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolins (II).



Solche Ringschlüsse sind bei Hydrazinen gut bekannt. Für das 2,4-Dinitro-phenylhydrazin finden sich erst in neuerer Zeit Hinweise in der Literatur^{7,8)}, aber noch keine Angaben über die UV-Spektren. Möglicherweise wird bei dem Ketol $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (I) der Ringschluß zum Pyrazolinderivat II durch sterische Verhältnisse begünstigt.

Vor einiger Zeit sind allerdings auch Carbonylverbindungen bekannt geworden, von denen zwei isomere 2,4-Dinitro-phenylhydrazone existieren^{9,10)}. Leider sind nur in einem Fall⁹⁾ Angaben über die UV-Spektren gemacht: Das rote Acetophenon-2,4-dinitro-phenylhydrazon (Schmp. $244-246^\circ$) zeigt ein Hauptmaximum bei $375\text{m}\mu$, das gelbe Acetophenon-2,4-dinitro-phenylhydrazon (Schmp. 147°) ein solches bei $365\text{m}\mu$. Der Unterschied beträgt also $10\text{m}\mu$, während beim Derivat des Pentenolons I ein Unterschied von $20-25\text{m}\mu$ zum erwarteten Wert vorliegt. — Das gelbe Acetophenon-2,4-dinitro-phenylhydrazon läßt sich durch Kochen mit Säuren oder durch Schmelzen in die rote Form überführen. Derartiges konnte in unserem Falle nie festgestellt werden. Da die Annahme eines isomeren 2,4-Dinitro-phenylhydrazons auch nicht das Stehenbleiben der Reaktion auf der Stufe eines Mono-dinitrophenylhydrazons erklären kann, bleibt die Formulierung als Pyrazolin (II) immer noch am verständlichsten.



Das Wasseranlagerungsprodukt *Pentandiol-(1.4)-on-(2)* (III) liefert in guter Ausbeute ein rotes 2,4-Dinitro-phenylosazon, das Pyrazolinderivat II entsteht nur in minimaler Menge, wie die Papierchromatographie zeigt. Das Diol-on III verhält sich demnach so, wie man es von einem α -Ketol erwartet.

SYNTHESE

Zunächst wurde versucht, das Penten-(3)-ol-(1)-on-(2) (VI) herzustellen. Aussichtsreich schien die Umlagerung von *Pentin-(2)-diol-(1.4)* (IV) mit $\text{Hg}(\text{II})$ -Salzen, in

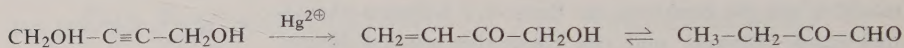
7) E. PROFFT, F. RUNGE und A. JUMAR, J. prakt. Chem. **273**, 57 (1955).

8) I. N. NAZAROV, S. A. VARTANYAN und S. G. MATSOYAN, [J. allg. Chem.] **25**, 1111 (1955) [C. A. **50**, 3415 (1956)].

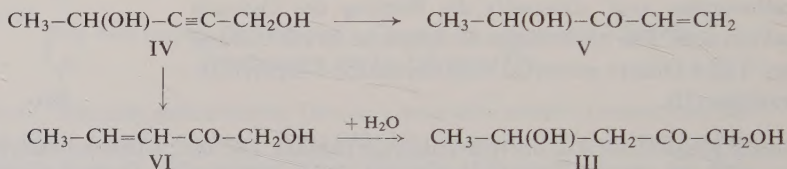
9) N. V. KHROMOV-BORISOV, [J. allg. Chem.] **25**, 136 (1955) [C. A. **49**, 8257 (1955)].

10) H. BREDERECK, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1831 (1932).

Analogie zur Umlagerung des Butindiols-(1.4) in Buten-(3)-ol-(1)-on-(2), das seinerseits mit Äthylglyoxal im Gleichgewicht steht¹¹⁾:



Bei der Umlagerung des Pentindiols IV mußte man mit der Bildung von zwei Isomeren rechnen:



Wegen der schlechten Ausbeute an Pentenolonen wurde der Weg nach H. J. PISTOR¹¹⁾ verlassen. Die Hauptschwierigkeit besteht hierbei darin, daß unter den Reaktionsbedingungen das Hg(II)-Salz schnell durch das entstandene Ketol zu Quecksilber reduziert wird. Wegen dieser Reduktion muß man erhebliche Mengen an Hg(II)-Salzen einsetzen. Dies hat dann die Entstehung großer Mengen von Dehydrierungsprodukten der Pentenolone zur Folge.

Weitere Versuche erfolgten in Anlehnung an W. REPPE¹²⁾, der die Umlagerung in stark verdünnter Lösung bei niedrigen Temperaturen durchführt. Zwar wird auch hier das Hg(II)-Salz reduziert, aber wesentlich langsamer. Die Umlagerung erfolgt aber auch bei der tieferen Temperatur ziemlich schnell. Daher genügen kleine Katalysatormengen, und es entstehen weniger Dehydrierungsprodukte der Pentenolone.

Wegen der großen Polymerisationsfreudigkeit der Pentenolone V und VI (auch verdünnte, wäßrige Lösungen sind nicht längere Zeit stabil) erschien eine Trennung der Isomeren auf dieser Stufe wenig aussichtsreich. Etwas stabiler sind die Wasseranlagerungsprodukte an V und VI, die man bei Durchführung der Umlagerung des Pentindiols IV in saurer, wäßriger Lösung erhält. Aber auch die isomeren Pentandiolone sind in wäßriger Lösung nicht völlig stabil, man erhält immer wieder feste Produkte¹³⁾. Die Destillation gelingt im Hochvakuum selbst bei 10^{-3} Torr nur mit beträchtlichen Verlusten. Vermutlich tritt eine Dimerisierung ein, wie sie bei α -Ketolen bekannt ist¹⁴⁾.

Um den Verlauf der Umlagerungen und die Trennung der Isomeren verfolgen zu können, war es erforderlich, zunächst ein entsprechendes System für die *Papierchromatographie* zu finden. Am besten eignete sich Butanol/Toluol/Eisessig/Wasser = 2:2:1:5. In diesem System gelingt die Trennung der isomeren Pentandiolone ausgezeichnet. Die beiden Pentenolone werden allerdings nicht getrennt.

¹¹⁾ H. J. PISTOR, Dtsch. Bundes-Pat. 835 594 (BASF, Ludwigshafen) [HOUBEN-WEYL-MÜLLER, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 7/1, S. 244 (1954)].

¹²⁾ W. REPPE und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **596**, 1 (1955), und zwar S. 39.

¹³⁾ vgl. Zit. ¹²⁾, dort S. 47.

¹⁴⁾ P. A. LEVENE und A. WALTI, Org. Syntheses, Coll. Vol. **2**, 5 (1943), und zwar Anmerkung S. 6.

Versuche zur Trennung der Isomeren durch Destillation waren erfolglos. Versuche an Al_2O_3 verschiedener Aktivitätsstufen versagten, ebenso Trennungsversuche an einer mit NaHSO_3 beladenen Ionenaustauschersäule (Amberlite IRA-400), obgleich diese Methode sonst bei der Trennung empfindlicher Carbonylverbindungen ausgezeichnete Ergebnisse liefert^{15,16)}.

Als letzte Möglichkeit blieb die *Verteilungschromatographie*. Nach unseren Erfahrungen kann man die Ergebnisse der Papierchromatographie unter folgenden Voraussetzungen mit ausgezeichnetem Erfolg auf Verteilungssäulen übertragen: Man muß bei der Papierchromatographie eine reine Verteilungschromatographie anwenden, d. h., das Papier wird mit einer der Gleichgewichtsphasen eines zweiphasigen Lösungsmittelsystems getränkt, und mit der anderen Phase läßt man die Substanzen wandern. In diesem Falle dient das Papier nur als Träger einer stationären Phase, und am Papier selbst treten praktisch keine Adsorptionseffekte auf. Für die präparative Trennung benutzt man als Träger der stationären Phase am besten *Kieselgur*¹⁷⁾ (z. B. Celite 545). Unter diesen Voraussetzungen kann man ganz allgemein das Ergebnis einer papierchromatographischen Trennung auf Verteilungssäulen übertragen.

Für ein gutes Gelingen der Säulenchromatographie ist selbstverständlich ein gleichmäßiges *Einfüllen* des mit der stationären Phase getränkten Kieselgurs entscheidend. Im vorliegenden Falle war besonders das System Wasser/Essigester geeignet, das auch bei der Papierchromatographie sehr gute Ergebnisse liefert:

Gemisch der Pentenolone $R_F = 0.75$

Pentandiol-(1.4)-on-(2) $R_F = 0.17$

Pentandiol-(2.5)-on-(3) $R_F = 0.09$

Daß es sich beim Pentenolon um ein Gemisch von V und VI handelt, sieht man daraus, daß entsprechende Fraktionen bei erneuter Wasseranlagerung die beiden isomeren Pentandiolone liefern. Bei der präparativen Trennung kann man im vorliegenden Falle mit einer für Verteilungssäulen außergewöhnlichen Beladung arbeiten. An 90g stationärer Phase (Wasser, mit Essigester gesättigt) auf 90g Kieselgur konnten 2.6g Umlagerungsgemisch getrennt werden, aus dem 0.87g reines Pentandiol-(1.4)-on-(2) erhalten wurden. An einer entsprechend größeren Säule wurden 8.9g Umlagerungsgemisch getrennt. Die reinen Pentandiol-(1.4)-on-(2)-Fraktionen wurden vereinigt und bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr destilliert. Trotz einer Badtemperatur von nur 100° verharzte etwa die Hälfte des Produktes.

Das reine *Pentandiol-(1.4)-on-(2)* (III) ist eine ölige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Es reduziert alkalische TTC-Lösung, FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Eine Wasserabspaltung mit Säure zum Penten-(3)-ol-(1)-on-(2) (VI) gelingt nur mit ganz kleiner Ausbeute, da bei der Säureeinwirkung schnell feste Produkte entstehen.

15) O. SAMUELSON und E. SJÖSTRÖM, Svensk kem. Tidskr. **64**, 150 (1952) [C. A. **46**, 9018 (1952)].

16) C. HEID, Dissertation Univ. Erlangen 1958.

17) E. LEDERER und M. LEDERER, *Chromatography*, 2. Aufl., N.J. Princeton, London 1957, S. 109; A. J. P. MARTIN, Biochem. Soc. Symp. **1950**, Nr. 3, S. 4 [C. A. **46**, 1078 (1952)].

Das reine Pentandiol-(2.5)-on-(3) fiel nur in sehr kleiner Menge an, so daß es nicht destilliert werden konnte. Sein 2.4-Dinitro-phenylosazon schmolz bei 255°.

Herrn Prof. Dr. G. HESSE danken wir für die große Anteilnahme und Unterstützung, die er dieser Arbeit zuteil werden ließ. Der BASF, Ludwigshafen, danken wir für die Überlassung des Pentindiols.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma H. BOCK, Frankfurt/M., bestimmt und sind nicht korrigiert. — Die UV-Spektren wurden mit einem ZEISS-Universal-Spektralphotometer M4Q II aufgenommen. Als Lösungsmittel diente reines Äthanol. Die IR-Spektren wurden mit dem Doppelstrahl-Spektrometer von LEITZ aufgenommen. Die Proben wurden entweder mit Kaliumbromid verpreßt oder als Film auf NaCl-Platten aufgebracht. Für die Messungen diente ein NaCl-Prisma. — Für die Säulenchromatographie wurden Aluminiumoxyde der Firma WOELM, Eschwege, verwendet. Zur Papierchromatographie wurde das Papier 2043 b Mgl von SCHLEICHER & SCHÜLL benutzt. Einzelheiten über Papierchromatographie von 2.4-Dinitro-phenylhydrazonen können der VII. Mitteilung¹⁾ entnommen werden. — Zum Sichtbarmachen der Pentandiolone und der Pentenolone wurde alkalische Triphenyltetrazoliumchlorid-Lösung verwendet. Um eine spätere Rotfärbung des ganzen Papiers beim Aufheben zu verhindern, wurde es nach dem Sichtbarmachen der Flecken einige Zeit in 3-proz. Schwefelsäure gelegt und dann mit Wasser gewaschen.

Umlagerung des Pentin-(2)-diols-(1.4)

10 g *Pentindiol* wurden in 86ccm Wasser gelöst und mit 0.5ccm konz. *Schwefelsäure* sowie mit 0.52 g *Quecksilber(II)-sulfat* versetzt. Nach 60 Stdn. bei 30° wurde vom abgeschiedenen Quecksilber dekantiert und die Schwefelsäure durch frisch gefälltes BaCO₃ abgetrennt. Das BaSO₄ wurde abgesaugt (mit Kieselgur gedichtetes Filter), das Wasser i. Vak. bei 30° abdestilliert, der ölige Rückstand mit 50ccm Essigester aufgenommen und von etwas ungelösten, braunen Schmierern abgetrennt. Nach Trocknen mit Na₂SO₄ wurde der Essigester bei 40 Torr abdestilliert. Es verblieben 8.98 g Rückstand von öliger Konsistenz und honiggelber Farbe. Er enthielt nach dem Papierchromatogramm die beiden Pentandiolone und nur wenig Pentenolone. Ein Teil der gebildeten Pentenolone geht bei der Aufarbeitung verloren, da sie mit Wasserdampf etwas flüchtig sind. Der Rückstand wurde der Verteilungschromatographie unterworfen.

Verteilungschromatographie

Als Träger des als stationäre Phase dienenden, mit Essigester gesättigten Wassers wurde *Celite 545* verwendet. Celite und Wasser wurden in gleichen Gewichtsmengen eingesetzt. Ein Beladen des Celites mit größeren Mengen stationärer Phase ist unvorteilhaft. Um eine gleichmäßige Verteilung des Wassers auf dem Celite zu gewährleisten, wurde dieser in wassergesättigtem Essigester aufgeschlämmt und das Wasser unter Rühren oder Schütteln langsam zugegeben. Nach einer Stunde ist das Wasser gleichmäßig verteilt.

Besonders bewährt haben sich Säulen mit angeschmolzenem Hahn, der mit Silikon gefettet wird. Zuunterst in die Säule bringt man einen Wattebausch und eine 1 bis 2cm hohe Schicht

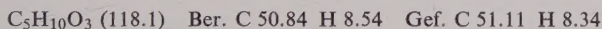
Seesand. Entscheidend für den Erfolg der Trennung ist das gleichmäßige Einfüllen und Festpressen des präparierten Celites. Hierzu hat sich eine genau in die Säule passende Lochscheibe aus Metall, die an einem Metallstab befestigt ist, gut bewährt. Man bringt Essigester und darin verteilten Celite in die Säule. Durch rasches Auf- und Abbewegen der Lochscheibe wird eine feine Verteilung erreicht, und kleine, eingeschlossene Luftblasen können entweichen. Durch langsames Abwärtsbewegen der Lochscheibe läßt sich der Celite nach unten schieben und gleichmäßig festdrücken. Es empfiehlt sich, jeweils nicht mehr als 5 mm Schichthöhe auf einmal anzupressen. Für die Verteilungschromatographie soll keine zu große Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase eingestellt werden, weil sich sonst das Verteilungsgleichgewicht nicht einstellen kann.

Trennung des Umlagerungsgemisches: Auf eine sorgfältig mit 90 g Essigester-gesättigtem Wasser in 90 g Celite 545 gefüllte Säule wurden 2.61 g rohes Umlagerungsgemisch in 20 ccm wassergesättigtem Essigester aufgebracht. Als mobile Phase diente wassergesättigter Essigester. Pro Stunde wurde eine Fraktion von 9 ccm abgenommen. Alle Fraktionen wurden papierchromatographisch untersucht. Gleichartige Fraktionen wurden später vereinigt.

Fraktion		Fraktion	Spuren	
1–19	kein Rückstand	171–180	40 mg	} Pentandiol-(1.4)-on-(2)
20–30	175 mg gelb gefärbtes Öl, mit TTC keine Rotfärbung	181–190	98 mg	
31–40	435 mg } Gemisch der Pentenolone	191–200	190 mg	
41–50	116 mg }	201–210	271 mg	
51–60	kein Rückstand	211–220	241 mg	
61–99	Spuren eines unbekannten Stoffes	221–230	91 mg	
100–170	kein Rückstand	231–240	kein Rückstand	} Pentandiol-(2.5)-on-(3)
		241–417	98 mg	
		418–500		

Insgesamt eluiert wurden 0.931 g Pentandiol-(1.4)-on-(2), erwartet wurden 1.755 g. Der Fehlbetrag von 0.855 g dürfte durch polymere Produkte bedingt sein, die in Essigester relativ schwer löslich sind und deshalb in der Säule bleiben.

Aus einer gleichartigen Trennung von 8.98 g rohen Umlagerungsgemisches (aus 10 g Pentindiol) an 370 g Celite 545 und 370 g Wasser wurden 3.23 g Pentandiol-(1.4)-on-(2) erhalten, die bei 10^{-3} Torr destilliert wurden. Bei $84-86^{\circ}$ (Bad: 93°) gingen 2.12 g (18% d. Th.) *reines Pentandiolon III* über.



Das Pentandiol-(1.4)-on-(2) ist eine farblose Flüssigkeit von ölicher Konsistenz ($d_4^{20} = 1.14$). Im UV-Spektrum zeigt es ein gut ausgeprägtes Maximum bei $285\text{m}\mu$ mit $\log \epsilon = 1.41$. Im IR-Spektrum liegen die stärksten Banden bei 3400cm^{-1} (Hydroxyl) und bei 1705cm^{-1} (Keton). Die Messung erfolgte als Film zwischen NaCl-Platten.

2.4-Dinitro-phenylosazon des Pentandiol-(1.4)-ons-(2): Etwa 100 mg undestilliertes Pentandiolon wurden mit 200 ccm einer 0.25-proz. Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 1 n H_2SO_4 versetzt und $1/2$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der orangefarbene Niederschlag abgesaugt, getrocknet und an 20 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt.-Stufe IV) mit Methylenchlorid als Lösungsmittel chromatographiert. Die einzelnen Fraktionen wurden durch Papierchromatographie auf ihre Einheitlichkeit überprüft (System Formamid/Benzol). Aus Aceton wurden hellrote Nadeln vom Schmp. $239-240^{\circ}$ erhalten. Der Misch-

schmelzpunkt mit authentischem Osazon gab keine Depression. Auch die R_F -Werte ($R_F = 0.73$) stimmten überein.

$C_{17}H_{16}N_8O_9$ (476.3) Ber. C 42.86 H 3.39 N 23.53 Gef. C 42.99 H 3.50 N 23.21

Die IR-Spektren von synthetischem und authentischem Osazon waren völlig gleich (KBr-Preßlinge), ebenso die UV-Spektren (Hauptmaximum bei $435 - 440 m\mu$, $\log \epsilon = 4.60$ bzw. 4.64).

Bei der Herstellung und Reinigung des Osazons fiel auch eine kleine Menge des *Pyrazolins* an. Es wurde bei der Säulenchromatographie abgetrennt. Nach dem Papierchromatogramm war es noch nicht völlig rein (Schmp. $128 - 130^\circ$). Der R_F -Wert stimmte mit authentischem Material überein. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Pyrazolin (Schmp. $132 - 134^\circ$) gab keine Depression (Misch-Schmp. $128 - 132^\circ$).

Das isomere *Pentandiol-(2.5)-on-(3)* fiel nur in sehr kleiner Menge an. Von seinem *2.4-Dinitro-phenylosazon*, das durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd (Akt.-Stufe IV) mit Methylenchlorid als Lösungsmittel gereinigt wurde, bestimmten wir den Schmelzpunkt (255°) und das UV-Spektrum (Hauptmaximum bei $440 m\mu$, $\log \epsilon = 4.62$).

Lebenslauf

Am 21. April 1931 wurde ich als zweites Kind des Dr. chem. Salim Uz Zaman und seiner Ehefrau Shakira in Lucknow, Indien, geboren. Dort besuchte ich die städtische High School, die ich nach zehnjährigem Besuch mit der Abschlußprüfung für High School verließ. Im Jahre 1948 immatrikulierte ich mich im Colvin-College zu Lucknow, wo ich zwei Jahre Physik, Chemie, Biologie und Englisch studierte. Ab 1950 studierte ich an der Universität Lucknow Chemie und Biologie und legte 1952 in diesen Fächern das Bachelareat ab (BSc.).

Im WS 1952/53 immatrikulierte ich mich an der Universität Bonn als Gasthörer für Chemie. Vom Sommersemester 1953 bis einschließlich Wintersemester 1956/57 studierte ich dort Chemie. Ich schloß mein Studium mit dem Diplom für Chemie der Universität Bonn vom 12. Oktober 1957 ab. Im SS 1958 schrieb ich mich an der Universität Erlangen ein, um bei Professor Dr. Hesse in Chemie zu promovieren.

